

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

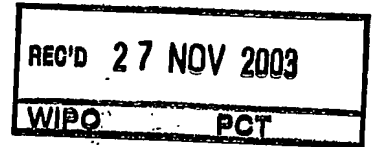
10.10.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 9月18日

出願番号
Application Number: 特願2002-272100
[ST. 10/C]: [JP2002-272100]



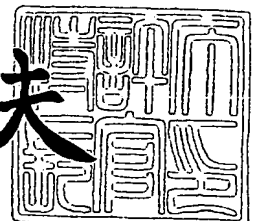
出願人
Applicant(s): 日本ペイント株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 02-00144

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B05D 3/10

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町 19 番 17 号 日本ペイント株式会社内

【氏名】 坂本 裕之

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町 19 番 17 号 日本ペイント株式会社内

【氏名】 黒崎 孔伸

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町 19 番 17 号 日本ペイント株式会社内

【氏名】 川浪 俊孝

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町 19 番 17 号 日本ペイント株式会社内

【氏名】 森近 和生

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町 19 番 17 号 日本ペイント株式会社内

【氏名】 斉藤 孝夫

【特許出願人】

【識別番号】 000230054

【氏名又は名称】 日本ペイント株式会社

【代理人】

【識別番号】 100086586

【弁理士】

【氏名又は名称】 安富 康男

【選任した代理人】

【識別番号】 100120019

【弁理士】

【氏名又は名称】 八木 敏安

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033891

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0116684

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 カチオン電着接着剤組成物、導電性材の接着方法及び積層体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 接着時に金属表面と共有結合を形成する官能基を有するカチオン性樹脂からなり、

加熱硬化時に揮発成分が実質的に発生しない

ことを特徴とするカチオン電着接着剤組成物。

【請求項 2】 カチオン性樹脂は、不飽和結合を有している請求項 1 記載のカチオン電着接着剤組成物。

【請求項 3】 カチオン電着接着剤組成物は、電着工程における電圧の印加により引き起こされる電極反応によって活性化された化学種が被膜中に発生し、前記活性化された化学種が硬化反応の進行を促進するものである請求項 1 又は 2 記載のカチオン電着接着剤組成物。

【請求項 4】 カチオン性樹脂は、スルホニウム基とプロパルギル基とを有するカチオン性樹脂組成物である請求項 1、2 又は 3 記載のカチオン電着接着剤組成物。

【請求項 5】 カチオン性樹脂組成物は、前記カチオン性樹脂組成物の固形分 100 g あたり、スルホニウム基 5 ～ 400 ミリモルとプロパルギル基 10 ～ 495 ミリモルとを含有し、かつ、スルホニウム基とプロパルギル基との合計含有量が 500 ミリモル以下である請求項 4 記載のカチオン電着接着剤組成物。

【請求項 6】 カチオン性樹脂組成物は、前記カチオン性樹脂組成物の固形分 100 g あたり、スルホニウム基 5 ～ 250 ミリモルとプロパルギル基 20 ～ 395 ミリモルとを含有し、かつ、スルホニウム基とプロパルギル基との合計含有量が 400 ミリモル以下である請求項 4 又は 5 記載のカチオン電着接着剤組成物。

【請求項 7】 カチオン性樹脂組成物は、エポキシ樹脂を骨格とするものである請求項 4、5 又は 6 記載のカチオン電着接着剤組成物。

【請求項 8】 エポキシ樹脂は、ノボラッククレゾール型エポキシ樹脂又はノボラックフェノール型エポキシ樹脂であり、かつ、数平均分子量が 700 ～ 5000 である請求項 7 記載のカチオン電着接着剤組成物。

【請求項 9】 導電性材に接着剤組成物を用いて電着工程を行うことにより接着性樹脂層を有する接着面を形成する工程（１）、及び、前記工程（１）で得られた接着性樹脂層を有する接着面と被接着面とを接着させる工程（２）からなる導電性材の接着方法であって、

前記接着剤組成物は、請求項 1、3、4、5、6、7 又は 8 記載のカチオン電着接着剤組成物である

ことを特徴とする導電性材の接着方法。

【請求項 10】 工程（１）と工程（２）との間に乾燥工程を含む請求項 9 記載の導電性材の接着方法。

【請求項 11】 工程（２）は、加熱接着工程と加熱硬化工程とからなる請求項 9 又は 10 記載の導電性材の接着方法。

【請求項 12】 被接着面は、接着性樹脂層を有する接着面である請求項 9、10 又は 11 記載の導電性材の接着方法。

【請求項 13】 被接着面は、導電性材に接着剤組成物を用いて電着工程を行うことによって形成される接着性樹脂層を有する接着面である請求項 9、10 又は 11 記載の導電性材の接着方法。

【請求項 14】 導電性材は、銅、アルミニウム、鉄又はこれらを主体とする合金からなるものである請求項 9、10、11、12 又は 13 記載の導電性材の接着方法。

【請求項 15】 請求項 9、10、11、12、13 又は 14 記載の導電性材の接着方法により得られることを特徴とする積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、カチオン電着接着剤組成物、導電性材の接着方法及び積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】

金属製基材等の各種導電性基材に適用することができる接着剤は、従来から広く

使用されている。接着剤は、その主成分によって、酢酸ビニル樹脂系、塩化ビニル樹脂系、酢酸ビニル樹脂エマルション系、合成ゴム系、エポキシ樹脂系接着剤等を挙げることができる。

【0003】

これらの接着剤のなかで、エポキシ樹脂系接着剤として、例えば、市販のエポキシ樹脂系の電着塗料を使用することが提案されている。しかし、このようなエポキシ樹脂系の電着塗料は、接着剤として実用的に使用するには、接着力の点で不十分であった。

【0004】

特開平9-157621号公報には、カチオン性基を含有するエポキシ樹脂（A）、エポキシ基を1分子当たり3個以上含有するエポキシ樹脂（B）、ポリビニルアセタール樹脂（C）、アミノ樹脂（D）からなる金属箔張積層板用カチオン電着接着剤組成物が開示されている。これは、金属箔と積層板とを接着するのに用いられる電着塗布型の接着剤である。

【0005】

しかし、このような金属箔張積層板用カチオン電着接着剤組成物であっても、接着力の点で不十分であり、接着力の点で実用化が充分可能な電着接着剤組成物の開発が望まれていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記現状に鑑み、接着強度、安定性に優れ、また、容易に均一に塗布することができるカチオン電着接着剤組成物、それを用いる導電性材の接着方法及び積層体を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、接着時に金属表面と共有結合を形成する官能基を有するカチオン性樹脂からなり、加熱硬化時に揮発成分が実質的に発生しないことを特徴とするカチオン電着接着剤組成物である。

【0008】

上記カチオン性樹脂は、不飽和結合を有しているものであることが好ましい。

上記カチオン電着接着剤組成物は、電着工程における電圧の印加により引き起こされる電極反応によって活性化された化学種が被膜中に発生し、上記活性化された化学種が硬化反応の進行を促進するものであることが好ましい。

【0009】

上記カチオン性樹脂は、スルホニウム基とプロパルギル基とを有するカチオン性樹脂組成物であることが好ましい。

上記カチオン性樹脂組成物は、上記カチオン性樹脂組成物の固形分100gあたり、スルホニウム基5～400ミリモルとプロパルギル基10～495ミリモルとを含有し、かつ、スルホニウム基とプロパルギル基との合計含有量が500ミリモル以下であることが好ましい。

【0010】

上記カチオン性樹脂組成物は、上記カチオン性樹脂組成物の固形分100gあたり、スルホニウム基5～250ミリモルとプロパルギル基20～395ミリモルとを含有し、かつ、スルホニウム基とプロパルギル基との合計含有量が400ミリモル以下であることが好ましい。

【0011】

上記カチオン性樹脂組成物は、エポキシ樹脂を骨格とするものであることが好ましい。

上記エポキシ樹脂は、ノボラッククレゾール型エポキシ樹脂又はノボラックフェノール型エポキシ樹脂であり、かつ、数平均分子量が700～5000であることが好ましい。

【0012】

本発明は、導電性材に接着剤組成物を用いて電着工程を行うことにより接着性樹脂層を有する接着面を形成する工程（1）、及び、上記工程（1）で得られた接着性樹脂層を有する接着面と被接着面とを接着させる工程（2）からなる導電性材の接着方法であって、上記接着剤組成物は、上記カチオン電着接着剤組成物であることを特徴とする導電性材の接着方法である。

【0013】

上記工程（１）と上記工程（２）との間に乾燥工程を含むことが好ましい。

上記工程（２）は、加熱接着工程と加熱硬化工程とからなることが好ましい。

上記被接着面は、接着性樹脂層を有する接着面であることが好ましい。

【0014】

上記被接着面は、導電性材に接着剤組成物を用いて電着工程を行うことによって形成される接着性樹脂層を有する接着面であることが好ましい。

上記導電性材は、銅、アルミニウム、鉄又はこれらを主体とする合金からなるものであることが好ましい。

【0015】

本発明はまた、上記導電性材の接着方法により得られることを特徴とする積層体でもある。

以下、本発明を詳細に説明する。

【0016】

本発明のカチオン電着接着剤組成物は、カチオン電着工程を行うことによって接着性を有する樹脂層を形成することができ、形成された層によって接着面と被接着面とを接着することができるものであり、接着剤として好適に用いることができるものである。接着面と被接着面とを接着させる際に、揮発成分が実質的に発生しないために、環境対策面から好ましいものであり、また、組成物の安定性に優れ、接着後の接着強度が高いものでもある。更に、電着工程によって塗布することができるものであることから、上記カチオン電着接着剤組成物は、電着工程を行うことによって、導電性を有する基材に対して均一に塗布することができるものでもある。

【0017】

上記カチオン電着接着剤組成物を用いて電着工程を行うことによって、導電性を有する基材に、カチオン性樹脂を含んでなる接着性を有する樹脂層を形成することができる。従って、電着工程を行うことにより、導電性を有する基材に対して、上記カチオン電着接着剤組成物を均一に塗布することができることから、複雑な形状の基材に対しても均一に塗布することが可能である。

【0018】

上記カチオン性樹脂は、接着時に金属表面と共有結合を形成する官能基を有するものである。すなわち、上記カチオン性樹脂は、電着工程及び接着工程を経ることによって、カチオン性樹脂と金属表面との間に共有結合が形成される性質を有することが必要である。このような性質によって、接着層と金属表面との接着強度が良好なものになり、特別な表面処理を経ていない金属表面に対しても接着を行うことができる。この機構の詳細は明らかではないが、電解により被膜中に活性化した化学種が発生し、この化学種が、導電性材における金属原子と共有結合を形成したり、共有結合の形成を促進すると考えられる。上記官能基としては、例えば、スルホニウム基等を挙げることができる。

【0019】

上記共有結合の存在の確認方法としては、例えば、XPS（光電子分光分析）法によって測定された硫黄原子の2p軌道のスルフィドのケミカルシフトにより行うことができる。

【0020】

上記カチオン電着接着剤組成物は、加熱硬化時に揮発成分が実質的に発生しないものである。カチオン電着接着剤組成物を用い、電着工程によって接着層を形成し、更に形成された樹脂層を加熱硬化することによって硬化樹脂層からなる接着層を得た場合には、硬化の工程において、接着層を構成するビヒクル成分の一部が揮発する場合がある。上記揮発成分の発生は、接着強度の低下や不均一化の原因となるおそれがある。また、揮発成分の発生は、環境面からも好ましいことではない。上記カチオン電着接着剤組成物は、加熱硬化時に揮発成分が実質的に発生しないものであることから、上記の問題が発生しない。

【0021】

なお、本明細書において揮発成分が実質的に発生しないとは、硬化反応からみて発生することが当然に予測されるような揮発成分が発生しないことをいう。例えば、ブロックイソシアネートを硬化剤として使用する硬化系であれば、ブロック剤が揮発成分として発生し、縮合反応によって硬化する硬化系であれば、縮合反応によって発生する揮発成分が発生することが硬化反応からみて当然に予測される。上記揮発成分が実質的に発生しないカチオン電着接着剤組成物は、このよう

な揮発成分の発生が予想されないようなカチオン性樹脂からなるものである。カチオン電着接着剤組成物は、硬化系を選択することによって揮発成分が実質的に発生しないものとすることができる。上記揮発成分が発生しない硬化系としては、特に限定されず、例えば、プロパルギル／アレン硬化系、活性メチレン基の α 、 β -不飽和結合へのマイケル付加硬化系及び酸化重合硬化系等を挙げることができる。

【0022】

上記カチオン性樹脂は、不飽和結合を有するものであることが好ましい。すなわち、不飽和結合の重合による硬化反応によって接着層が形成されるものである。これにより、硬化時に揮発成分の発生量を抑制することができ、接着層中に揮発成分が存在することによる接着強度の低下や不均一化を防止することができる。このような不飽和結合は、不飽和結合が重合して反応が進行する硬化系を形成するものであれば特に限定されず、例えば、プロパルギル／アレン硬化系、活性メチレン基の α 、 β -不飽和結合へのマイケル付加硬化系及び酸化重合硬化系等の硬化系を形成する不飽和結合等を挙げることができる。

なお、本明細書において、不飽和結合とは、炭素-炭素二重結合、又は、炭素-炭素三重結合を表すものである。

【0023】

上記カチオン電着接着剤組成物は、電着工程における電圧の印加により引き起こされる電極反応によって活性化された化学種が被膜中に発生し、上記活性化された化学種が硬化反応の進行を促進するものであることが好ましい。

即ち、被膜の硬化反応を促進させるためには、予め、電着工程において電圧が印加され、電気化学的な反応を生じることが好ましく、単に加熱することのみによっては、硬化反応の進行が極めて少ない性質を有するものであるため、電圧の印加によって生じるジュール熱によって浴中で硬化反応が進行することがなく浴安定性の点から好ましい。「硬化反応の進行」とは、硬化反応によって硬化膜が実際に得られることを意味するものである。従って、化学反応としての硬化反応がたとえ生じたとしても、硬化膜を得ることができなかった場合には、硬化反応が進行したとはみなさない。

【0024】

上述したような性質は、電着工程において、被塗物に電圧が印加され、被膜を形成するとともに、電子の授受を伴う電極反応によって活性化された化学種を上記被膜中に発生させ、その化学種が、上記被膜の硬化反応の進行に関与することを要因とするものである。

【0025】

上述したような性質を具体的に説明すると、上記活性化された化学種は、例えば、上記被膜の硬化を引き起こすためのラジカルや、上記ラジカルを容易に発生させることができるもの等として被膜中に発生し、硬化反応の進行やその他の反応を促進するものである。上記被膜の硬化反応が加熱工程で開始される場合には、その活性化の状態は、加熱工程まで保持される。

【0026】

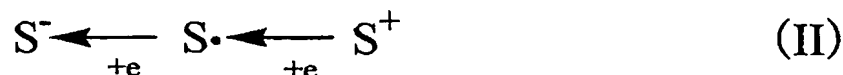
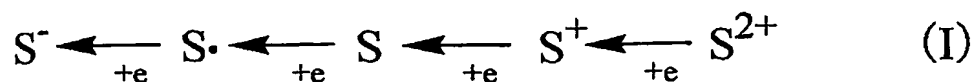
上記カチオン電着接着剤組成物は、電着工程及び加熱工程からなる電着塗装方法に使用される場合、従来の電着塗料組成物とは異なり、上述した性質を有していることにより、電着工程及び加熱工程の両工程が、ともに被膜の硬化を支配することになる。即ち、電着工程において、被膜を形成するとともに、硬化系を構成する必須の成分を形成させて、完全な硬化系を構成することにより、被膜の硬化反応の進行の準備が行われ、その後の加熱工程において、上記電着工程において完成された硬化系による被膜の硬化反応が進行し、硬化を完結させることができる。もちろん、硬化反応の開始は、加熱工程に限られるものではなく、電着工程においても、硬化系を構成する必須の成分が形成された後であれば、起こりうるものであることは当然である。

【0027】

上記カチオン電着接着剤組成物において、上記電着工程における電圧の印加により引き起こされる電極反応の機構は、下記式（I）又は式（II）で表されるものである。上記電着工程においては、上記電極反応は、電極上に析出した物質（基質；式中、「S」で表す。）が有する官能基に対して電子を供与することにより行われる。

【0028】

【化1】



【0029】

上記活性化された化学種は、上記式（I）及び式（II）で表される反応において、上記反応中に生成するアニオン及びラジカルである。これらは単独であっても硬化反応の進行に関与することができ、2種以上を併用しても同様の性質を得ることができる。ここで、上記アニオンは、具体的には、上記カチオン電着接着剤組成物に含まれる成分が電極反応により電気化学的に変化することにより得られる電解発生塩基として形成されるものである。この時、発生したアニオンと基材である導電性材とによって強固な共有結合が形成されることが考えられる。

【0030】

上記式（I）及び式（II）で表される反応は、上記電極反応における電極電位の大きさにより制御することが可能であるので、上記電極電位を調節することによって、上記活性化された化学種を必要量発生させることができる。

【0031】

上記電解発生塩基及び上記ラジカルとしては特に限定されないが、例えば、アンモニウム、スルホニウム、ホスホニウム等のオニウム基等を支持電解質として電圧を印加して発生するもの等を挙げることができる。上記オニウム基は、上記電圧を印加した際に生じる水酸化物イオンを保持する場合には、電解発生塩基となる。この電解発生塩基は、上記被膜中に存在し、上記被膜の硬化に関与する。また、上記オニウム基は、電極付近でラジカルを形成することができ、このラジカルもまた、上記被膜の硬化に関与することができる。

【0032】

上記カチオン電着接着剤組成物は、例えば、基体樹脂、顔料分散樹脂等の樹脂成分中に水和官能基としてオニウム基を含有させたり、樹脂成分以外の成分として

オニウム基を有する化合物を添加したりすることによって、上記電極反応において活性化された化学種を得ることができる。

【0033】

本発明のカチオン電着接着剤組成物において、上記カチオン性樹脂は、スルホニウム基とプロパルギル基とを有するカチオン性樹脂組成物であることが好ましい。

上記スルホニウム基とプロパルギル基とを有するカチオン性樹脂組成物は、アニオン性基であるスルホニウム基が、電着工程において電圧の印加によって引き起こされる電極反応によって活性化されラジカルやアニオンの発生源となって硬化反応の進行を促進し、かつスルホニウム基のイオウ原子が、導電性材上の金属原子と共有結合を形成する。またプロパルギル基は、不飽和結合の重合によって硬化反応を生じるものであって、硬化反応によって揮発成分を発生しない。また、プロパルギル基の反応は、電着工程において電圧の印加によって引き起こされる電極反応によって活性化されたスルホニウム基由来のラジカルやアニオンによって、促進されるものである。このように、これら2つの官能基によって本発明のカチオン接着剤組成物において要求される複数の機能を総て満足する点で効率的である。また、スルホニウム基のイオウ原子と導電性材との間に形成される結合は、効率良く形成され、かつ結合の強度も強いものであるため、接着強度を向上させることができる。

【0034】

更に、上記カチオン電着接着剤組成物を電着工程に使用する場合には、複雑な形状を有する導電性材であっても均一に塗装することができることから、様々な形状のものに対して、接着剤として好適に用いることができる。

【0035】

本発明のカチオン電着接着剤組成物において、上記カチオン性樹脂がスルホニウム基とプロパルギル基とを有するカチオン性樹脂組成物である場合には、上記カチオン性樹脂組成物を構成する樹脂は、一分子中にスルホニウム基及びプロパルギル基の両者を有していてもよいが、必ずしもその必要はなく、例えば、一分子中にスルホニウム基又はプロパルギル基のいずれか一方だけを有していてもよい。

。この後者の場合には、樹脂組成物全体として、これら2種の硬化性官能基の全てを有している。即ち、上記カチオン性樹脂は、スルホニウム基及びプロパルギル基を有する樹脂からなるか、スルホニウム基だけを有する樹脂及びプロパルギル基だけを有する樹脂の混合物からなるか、又は、これらすべての混合物からなるものであってもよい。上記カチオン性樹脂は、上述の意味においてスルホニウム基及びプロパルギル基を有する。

【0036】

上記スルホニウム基は、上記カチオン性樹脂組成物の水和官能基である。スルホニウム基は、電着工程で一定以上の電圧又は電流を与えられると、電極上で電解還元反応をうけてイオン性基が消失し、不可逆的に不導体化することができる。上記カチオン電着接着剤組成物は、このことにより高度のつきまわり性を発揮することができるものと考えられる。

【0037】

また、この電着工程においては、電極反応が引き起こされ、生じた水酸化物イオンをスルホニウム基が保持することにより電解発生塩基が電着被膜中に発生するものと考えられる。この電解発生塩基は、電着被膜中に存在する加熱による反応性の低いプロパルギル基を、加熱による反応性の高いアレン結合に変換することができる。

【0038】

上記カチオン性樹脂組成物の骨格となる樹脂としては特に限定されないが、エポキシ樹脂が好適に用いられる。

上記エポキシ樹脂としては、1分子中に少なくとも2つ以上のエポキシ基を有するものが好適に用いられ、例えば、エピビスエポキシ樹脂、これをジオール、ジカルボン酸、ジアミン等により鎖延長したもの；エポキシ化ポリブタジエン；ノボラックフェノール型ポリエポキシ樹脂；ノボラッククレゾール型ポリエポキシ樹脂；ポリグリシジルアクリレート；脂肪族ポリオール又はポリエーテルポリオールのポリグリシジルエーテル；多塩基性カルボン酸のポリグリシジルエステル等のポリエポキシ樹脂を挙げることができる。なかでも、硬化性を高めるための多官能基化が容易であるので、ノボラックフェノール型ポリエポキシ樹脂、ノボ

ラッククレゾール型ポリエポキシ樹脂、ポリグリシジルアクリレートが好ましい。なお、上記エポキシ樹脂の一部は、モノエポキシ樹脂であってもかまわない。

【0039】

上記カチオン性樹脂組成物は、上記エポキシ樹脂を骨格とする樹脂からなり、数平均分子量は、下限500、上限20000であることが好ましい。500未満であると、電着工程の塗装効率が悪くなり、20000を超えると、基板表面で良好な被膜を形成することができない。上記数平均分子量は樹脂骨格に応じてより好ましい分子量を設定可能であり、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ノボラッククレゾール型エポキシ樹脂の場合には、下限700、上限5000であることが好ましい。

【0040】

上記カチオン性樹脂組成物中のスルホニウム基の含有量は、後述するスルホニウム基及びプロパルギル基の含有量の条件を充たした上で、上記カチオン性樹脂組成物の固形分100gあたり、下限5ミリモル、上限400ミリモルである。5ミリモル/100g未満であると、充分なつきまわり性や硬化性を発揮することができず、また、水和性、浴安定性が悪くなる。400ミリモル/100gを超えると、基板表面への被膜の析出が悪くなる。上記スルホニウム基の含有量は、用いられる樹脂骨格に応じてより好ましい含有量を設定可能であり、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ノボラッククレゾール型エポキシ樹脂の場合には、カチオン性樹脂組成物の固形分100gあたり、上記下限は、5ミリモルであることがより好ましく、10ミリモルであることが更に好ましい。また、上記上限は、250ミリモルであることが好ましく、150ミリモルであることが更に好ましい。

【0041】

上記カチオン性樹脂組成物の有するプロパルギル基は、上記カチオン電着接着剤組成物において、硬化官能基として作用する。また、理由は不明であるが、スルホニウム基と併存することにより、カチオン電着接着剤組成物のつきまわり性を一層向上させることができる。

【0042】

上記カチオン性樹脂組成物の有するプロパルギル基の含有量は、後述するスルホニウム基及びプロパルギル基の含有量の条件を充たした上で、上記カチオン性樹脂組成物の固形分 100 g あたり、下限 10 ミリモル、上限 495 ミリモルである。10 ミリモル/100 g 未満であると、充分なつきまわり性や硬化性を発揮することができず、495 ミリモル/100 g を超えると、電着塗料として使用した場合の水和安定性に悪影響を及ぼすおそれがある。上記プロパルギル基の含有量は、用いられる樹脂骨格に応じてより好ましい含有量を設定可能であり、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ノボラッククレゾール型エポキシ樹脂の場合には、カチオン性樹脂組成物の固形分 100 g あたり、上記下限は、20 ミリモルであることがより好ましく、上記上限は、395 ミリモルであることがより好ましい。

【0043】

上記カチオン性樹脂組成物の有するスルホニウム基及びプロパルギル基の合計含有量は、カチオン性樹脂組成物の固形分 100 g あたり、500 ミリモル以下であることが好ましい。500 ミリモル/100 g を超えると、樹脂が実際には得られなかったり、目的とする性能が得られないことがある。上記カチオン性樹脂組成物の有するスルホニウム基及びプロパルギル基の合計含有量は、用いられる樹脂骨格に応じてより好ましい含有量を設定可能であり、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ノボラッククレゾール型エポキシ樹脂の場合には、400 ミリモル以下であることがより好ましい。

【0044】

上記カチオン性樹脂組成物中のプロパルギル基の一部は、アセチリド化されていてもよい。アセチリドは、塩類似の金属アセチレン化物である。上記カチオン性樹脂組成物中のアセチリド化されるプロパルギル基の含有量は、カチオン性樹脂組成物の固形分 100 g あたり、下限 0.1 g、上限 40 ミリモルであることが好ましい。0.1 ミリモル未満であると、アセチリド化による効果が充分発揮されず、40 ミリモルを超えると、アセチリド化が困難である。この含有量は、使用する金属に応じてより好ましい範囲を設定することが可能である。

【0045】

上記アセチリド化されたプロパルギル基に含まれる金属としては、触媒作用を発揮する金属であれば特に限定されず、例えば、銅、銀、バリウム等の遷移金属を挙げることができる。これらのうち、環境適合性を考慮するならば、銅、銀が好ましく、入手容易性から、銅がより好ましい。銅を使用する場合、上記カチオン性樹脂組成物中のアセチリド化されるプロパルギル基の含有量は、カチオン性樹脂組成物の固形分 100 g あたり 0.1～20 ミリモルであることがより好ましい。

【0046】

上記カチオン性樹脂組成物中のプロパルギル基の一部をアセチリド化することにより、硬化触媒を樹脂中に導入することができる。このようにすれば、一般に、有機溶媒や水に溶解又は分散しにくい有機遷移金属錯体を使用する必要がなく、遷移金属であっても容易にアセチリド化して導入可能であるので、難溶性の遷移金属化合物であっても自由に塗料組成物に使用可能である。また、遷移金属有機酸塩を使用する場合のように、有機酸塩がアニオンとして電着浴中に存在することを回避でき、更に、金属イオンが限外ろ過によって除去されることはなく、浴管理や電着塗料の設計が容易となる。

【0047】

上記カチオン性樹脂組成物には、所望により、炭素－炭素二重結合を含有させてもよい。上記炭素－炭素二重結合は、反応性が高いので硬化性を一層向上させることができる。

【0048】

上記炭素－炭素二重結合の含有量は、後述するプロパルギル基及び炭素－炭素二重結合の含有量の条件を充たした上で、カチオン性樹脂組成物の固形分 100 g あたり、下限 10 ミリモル、上限 485 ミリモルが好ましい。10 ミリモル／100 g 未満であると、添加により十分な硬化性を発揮することができず、485 ミリモル／100 g を超えると、電着塗料として使用した場合の水和安定性に悪影響を及ぼすおそれがある。上記炭素－炭素二重結合の含有量は、用いられる樹脂骨格に応じてより好ましい含有量を設定可能であり、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ノボラッククレゾール型エポキシ樹脂の場合には、カチ

オン性樹脂組成物の固形分 100 g あたり、下限 20 ミリモル、上限 375 ミリモルであることが好ましい。

【0049】

上記炭素-炭素二重結合を含有する場合、上記プロパルギル基及び炭素-炭素二重結合の合計含有量は、カチオン性樹脂組成物の固形分 100 g あたり、下限 80 ミリモル、上限 450 ミリモルの範囲内であることが好ましい。80 ミリモル/100 g 未満であると硬化性が不十分となるおそれがあり、450 ミリモル/100 g を超えるとスルホニウム基の含有量が少なくなり、つきまわり性が不十分となるおそれがある。上記プロパルギル基及び炭素-炭素二重結合の合計含有量は、用いられる樹脂骨格に応じてより好ましい含有量を設定可能であり、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ノボラッククレゾール型エポキシ樹脂の場合には、カチオン性樹脂組成物の固形分 100 g あたり、下限 100 ミリモル、上限 395 ミリモルであることがより好ましい。

【0050】

また、上記炭素-炭素二重結合を含有する場合、上記スルホニウム基、プロパルギル基及び炭素-炭素二重結合の合計含有量は、カチオン性樹脂組成物の固形分 100 g あたり、500 ミリモル以下であることが好ましい。500 ミリモル/100 g を超えると、樹脂が実際には得られなかったり、目的とする性能が得られないことがある。上記スルホニウム基、プロパルギル基及び炭素-炭素二重結合の合計含有量は、用いられる樹脂骨格に応じて、より好ましい含有量を設定可能であり、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ノボラッククレゾール型エポキシ樹脂の場合には、カチオン性樹脂組成物の固形分 100 g あたり、400 ミリモル以下であることがより好ましい。

【0051】

上記カチオン性樹脂組成物は、例えば、一分子中に少なくとも 2 つのエポキシ基を有するエポキシ樹脂に、エポキシ基と反応する官能基及びプロパルギル基を有する化合物を反応させて、プロパルギル基を有するエポキシ樹脂組成物を得る工程 (i)、工程 (i) で得られたプロパルギル基を有するエポキシ樹脂組成物中の残存エポキシ基に、スルフィド/酸混合物を反応させて、スルホニウム基を導

入する工程 (i i) により好適に製造することができる。

【0052】

上記エポキシ基と反応する官能基及びプロパルギル基を有する化合物（以下、「化合物 (A)」と称する）としては、例えば、水酸基やカルボキシル基等のエポキシ基と反応する官能基とプロパルギル基とをともに含有する化合物であってよく、具体的には、プロパルギルアルコール、プロパルギル酸等を挙げることができる。これらのうち、入手の容易性及び反応の容易性から、プロパルギルアルコールが好ましい。

【0053】

上記カチオン性樹脂組成物に、必要に応じて、炭素-炭素二重結合を持たせる場合には、上記工程 (i) において、エポキシ基と反応する官能基及び炭素-炭素二重結合を有する化合物（以下、「化合物 (B)」と称する）を、上記化合物 (A) と併用すればよい。上記化合物 (B) としては、例えば、水酸基やカルボキシル基等のエポキシ基と反応する官能基と炭素-炭素二重結合とをともに含有する化合物であってよい。具体的には、エポキシ基と反応する基が水酸基である場合、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、アリルアルコール、メタクリルアルコール等を挙げることができる。エポキシ基と反応する基がカルボキシル基である場合、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フタル酸、イタコン酸；マレイン酸エチルエステル、フマル酸エチルエステル、イタコン酸エチルエステル、コハク酸モノ（メタ）アクリロイルオキシエチルエステル、フタル酸モノ（メタ）アクリロイルオキシエチルエステル等のハーフエステル類；オレイン酸、リノール酸、リシノール酸等の合成不飽和脂肪酸；アマニ油、大豆油等の天然不飽和脂肪酸等を挙げることができる。

【0054】

上記工程 (i) においては、上記一分子中に少なくとも2つのエポキシ基を有するエポキシ樹脂に上記化合物 (A) を反応させて、プロパルギル基を有するエポ

キシ樹脂組成物を得るか、又は、上記化合物（A）と、必要に応じて、上記化合物（B）とを反応させてプロパルギル基及び炭素－炭素二重結合を有するエポキシ樹脂組成物を得る。この後者の場合、工程（i）においては、上記化合物（A）と上記化合物（B）とは、両者を予め混合してから反応に用いてもよく、又は、上記化合物（A）と上記化合物（B）とを別々に反応に用いてもよい。なお、上記化合物（A）が有するエポキシ基と反応する官能基と、上記化合物（B）が有するエポキシ基と反応する官能基とは同一であってもよく、異なってもよい。

【0055】

上記工程（i）において、上記化合物（A）と上記化合物（B）とを反応させる場合の両者の配合比率は、所望の官能基含有量となるように設定すればよく、例えば、上述したプロパルギル基と炭素－炭素二重結合の含有量となるように設定すればよい。

【0056】

上記工程（i）の反応条件は、通常、室温又は80～140℃にて数時間である。また、必要に応じて触媒や溶媒等の反応を進行させるために必要な公知の成分を使用することができる。反応の終了は、エポキシ当量の測定により確認することができ、得られた樹脂組成物の不揮発分測定や機器分析により、導入された官能基を確認することができる。このようにして得られる反応生成物は、一般には、プロパルギル基を一つ又は複数有するエポキシ樹脂の混合物であるか、又は、プロパルギル基と炭素－炭素二重結合とを一つ又は複数有するエポキシ樹脂の混合物である。この意味で、上記工程（i）によりプロパルギル基、又は、プロパルギル基及び炭素－炭素二重結合を有するカチオン性樹脂組成物が得られる。

【0057】

工程（ii）においては、上記工程（i）で得られたプロパルギル基を有するエポキシ樹脂組成物中の残存エポキシ基に、スルフィド／酸混合物を反応させて、スルホニウム基を導入する。スルホニウム基の導入は、スルフィド／酸混合物とエポキシ基を反応させてスルフィドの導入及びスルホニウム化を行う方法や、スルフィドを導入した後、更に、酸又はフッ化メチル、塩化メチル、臭化メチル等

のアルキルハライド等により、導入したスルフィドのスルホニウム化反応を行い、必要によりアニオン交換を行う方法等により行うことができる。反応原料の入手容易性の観点からは、スルフィド／酸混合物を使用する方法が好ましい。

【0058】

上記スルフィドとしては特に限定されず、例えば、脂肪族スルフィド、脂肪族－芳香族混合スルフィド、アラルキルスルフィド、環状スルフィド等を挙げることができる。具体的には、例えば、ジエチルスルフィド、ジプロピルスルフィド、ジブチルスルフィド、ジヘキシルスルフィド、ジフェニルスルフィド、エチルフェニルスルフィド、テトラメチレンスルフィド、ペンタメチレンスルフィド、チオジエタノール、チオジプロパノール、チオジブタノール、1－（2－ヒドロキシエチルチオ）－2－プロパノール、1－（2－ヒドロキシエチルチオ）－2－ブタノール、1－（2－ヒドロキシエチルチオ）－3－ブトキシ－1－プロパノール等を挙げることができる。

【0059】

上記酸としては特に限定されず、例えば、ギ酸、酢酸、乳酸、プロピオン酸、ホウ酸、酪酸、ジメチロールプロピオン酸、塩酸、硫酸、リン酸、N－アセチルグリシン、N－アセチル－ β －アラニン等を挙げることができる。

【0060】

上記スルフィド／酸混合物における上記スルフィドと上記酸との混合比率は、通常、モル比率でスルフィド／酸＝100／40～100／100程度が好ましい。

【0061】

上記工程（ii）の反応は、例えば、上記工程（i）で得られたプロパルギル基を有するエポキシ樹脂組成物と、例えば、上述のスルホニウム基含有量になるように設定された所定量の上記スルフィド及び上記酸との混合物とを、使用するスルフィドの5～10倍モルの水と混合し、通常、50～90℃で数時間攪拌して行うことができる。反応の終了点は、残存酸価が5以下となることを目安とすればよい。得られた樹脂組成物中のスルホニウム基導入の確認は、電位差滴定法により行うことができる。

【0062】

スルフィドの導入後にスルホニウム化反応を行う場合も、上記に準じて行うことができる。上述のように、スルホニウム基の導入を、プロパルギル基の導入の後に行うことにより、加熱によるスルホニウム基の分解を防止することができる。

【0063】

上記カチオン性樹脂組成物の有するプロパルギル基の一部をアセチリド化する場合、上記工程 (i) で得られたプロパルギル基を有するエポキシ樹脂組成物に、金属化合物を反応させて、上記エポキシ樹脂組成物中の一部のプロパルギル基をアセチリド化する工程によって行うことができる。上記金属化合物としては、アセチリド化が可能な遷移金属化合物であることが好ましく、例えば、銅、銀又はバリウム等の遷移金属の錯体又は塩を挙げることができる。具体的には、例えば、アセチルアセトン銅、酢酸銅、アセチルアセトン銀、酢酸銀、硝酸銀、アセチルアセトンバリウム、酢酸バリウム等を挙げることができる。これらのうち、環境適合性の観点から、銅又は銀の化合物が好ましく、入手容易性の観点から、銅の化合物がより好ましく、例えば、アセチルアセトン銅が、浴管理の容易性に鑑み、好適である。

【0064】

プロパルギル基の一部をアセチリド化する反応条件としては、通常、40～70℃にて数時間である。反応の進行は、得られたカチオン性樹脂組成物が着色することや、核磁気共鳴スペクトルによるメチンプロトンの消失等により確認することができる。かくして、カチオン性樹脂組成物中のプロパルギル基が所望の割合でアセチリド化する反応時点を確認して、反応を終了させる。得られる反応生成物は、一般には、プロパルギル基の一つ又は複数がアセチリド化されたエポキシ樹脂の混合物である。このようにして得られたプロパルギル基の一部をアセチリド化したエポキシ樹脂組成物に対して、上記工程 (ii) によってスルホニウム基を導入することができる。

【0065】

なお、エポキシ樹脂組成物の有するプロパルギル基の一部をアセチリド化する工程と上記工程 (ii) とは、反応条件を共通に設定可能であるので、両工程を同

時に行うことも可能である。両工程を同時に行う方法は、製造プロセスを簡素化することができるので有利である。

【0066】

このようにして、プロパルギル基及びスルホニウム基、必要に応じて、炭素-炭素二重結合、プロパルギル基の一部がアセチリド化したものを有する樹脂組成物を、スルホニウム基の分解を抑制しつつ、製造することができる。なお、アセチリドは、乾燥状態で爆発性を有するが、水性媒体中で実施され、水性組成物として目的物質を得ることができるので、安全上の問題は発生しない。

【0067】

上記カチオン電着接着剤組成物は、上述のカチオン性樹脂組成物を含有しており、カチオン性樹脂組成物自体が硬化性を有するので、上記カチオン電着接着剤組成物中において、硬化剤の使用は必ずしも必要ない。しかし、硬化性のさらなる向上のために使用してもよい。このような硬化剤としては、例えば、プロパルギル基及び炭素-炭素二重結合のうち少なくとも1種を複数個有する化合物、例えば、ノボラックフェノール等のポリエポキシドやペンタエリスリットテトラグリシジルエーテル等に、プロパルギルアルコール等のプロパルギル基を有する化合物やアクリル酸等の炭素-炭素二重結合を有する化合物を付加反応させて得た化合物等を挙げることができる。

【0068】

また、上記カチオン電着接着剤組成物には、硬化触媒を必ずしも使用する必要はない。しかし、硬化反応条件により、更に硬化性を向上させる必要がある場合には、必要に応じて、通常用いられる遷移金属化合物等を適宜添加してもよい。このような化合物としては特に限定されず、例えば、ニッケル、コバルト、マンガ、パラジウム、ロジウム等の遷移金属に対して、シクロペンタジエンやアセチルアセトン等の配位子や酢酸等のカルボン酸等が結合したもの等を挙げることができる。上記硬化触媒の配合量は、カチオン電着接着剤組成物中の樹脂固形分100gあたり、下限0.1、上限20ミリモルであることが好ましい。

【0069】

上記カチオン電着接着剤組成物には、アミンを配合することができる。上記アミ

ンの配合により、電着過程における電解還元によるスルホニウム基のスルフィドへの変換率が増大する。上記アミンとしては特に限定されず、例えば、1級～3級の単官能及び多官能の脂肪族アミン、脂環族アミン、芳香族アミン等のアミン化合物を挙げることができる。これらのうち、水溶性又は水分散性のものが好ましく、例えば、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリブチルアミン等の炭素数2～8のアルキルアミン；モノエタノールアミン、ジメタノールアミン、メチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、シクロヘキシルアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン、ピリジン、ピラジン、ピペリジン、イミダゾリン、イミダゾール等を挙げることができる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。なかでも、水分散安定性が優れているので、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン等のヒドロキシアミンが好ましい。

【0070】

上記アミンは、直接、上記カチオン電着接着剤組成物中に配合することができる。従来の中和型アミン系の電着塗料では、遊離のアミンを添加すると、樹脂中の中和酸を奪うことになり、電着溶液の安定性が著しく悪化するが、本発明においては、このような浴安定性の阻害が生じることはない。

【0071】

上記アミンの配合量は、カチオン電着接着剤組成物中の樹脂固形分100gあたり、下限0.3meq、上限25meqが好ましい。0.3meq/100g未満であると、つきまわり性に対して十分な効果を得ることができず、25meq/100gを超えると、添加量に応じた効果を得ることができず不経済である。上記下限は、1meq/100gであることがより好ましく、上記上限は、15meq/100gであることがより好ましい。

【0072】

上記カチオン電着接着剤組成物には、脂肪族炭化水素基を有する樹脂組成物を配合することもできる。上記脂肪族炭化水素基を有する樹脂組成物の配合により、得られる塗膜の耐衝撃性が向上する。上記脂肪族炭化水素基を有する樹脂組成物

としては、樹脂組成物の固形分 100 g あたりスルホニウム基 5～400 ミリモル、炭素数 8～24 の不飽和二重結合を鎖中に含んでいてもよい脂肪族炭化水素基 80～135 ミリモル及び炭素数 3～7 の不飽和二重結合を末端に有する有機基及びプロパルギル基のうち少なくとも 1 種 10～315 ミリモルを含有し、かつ、スルホニウム基、炭素数 8～24 の不飽和二重結合を鎖中に含んでいてもよい脂肪族炭化水素基及び炭素数 3～7 の不飽和二重結合を末端に有する有機基及びプロパルギル基の合計含有量が樹脂組成物の固形分 100 g あたり 500 ミリモル以下であるものを挙げることができる。

【0073】

上記カチオン電着接着剤組成物に対して、脂肪族炭化水素基を有する樹脂組成物を配合する場合、カチオン電着接着剤組成物中の樹脂固形分 100 g あたり、スルホニウム基 5～400 ミリモル、炭素数 8～24 の不飽和二重結合を鎖中に含んでいてもよい脂肪族炭化水素基 10～300 ミリモル及びプロパルギル基及び炭素数 3～7 の不飽和二重結合を末端に有する有機基の合計 10～485 ミリモルを含有し、かつ、スルホニウム基、炭素数 8～24 の不飽和二重結合を鎖中に含んでいてもよい脂肪族炭化水素基及びプロパルギル基及び炭素数 3～7 の不飽和二重結合を末端に有する有機基の合計含有量が、カチオン電着接着剤組成物中の樹脂固形分 100 g あたり、500 ミリモル以下であり、上記炭素数 8～24 の不飽和二重結合を鎖中に含んでいてもよい脂肪族炭化水素基の含有割合が、電着塗料中の樹脂固形分の 3～30 質量%であることが好ましい。

【0074】

上記カチオン電着接着剤組成物に対して、脂肪族炭化水素基を有する樹脂組成物を配合する場合、スルホニウム基が 5 ミリモル/100 g 未満であると、充分なつきまわり性や硬化性を発揮することができず、また、水和性、浴安定性が悪くなる。400 ミリモル/100 g を超えると、基板表面への被膜の析出が悪くなる。また、炭素数 8～24 の不飽和二重結合を鎖中に含んでいてもよい脂肪族炭化水素基が 80 ミリモル/100 g 未満であると、耐衝撃性の改善が不十分であり、350 ミリモル/100 g を超えると、樹脂組成物の取扱性が困難となる。プロパルギル基及び炭素数 3～7 の不飽和二重結合を末端に有する有機基の合計

が10ミリモル/100g未満であると、他の樹脂や硬化剤と組み合わせて使用する場合であっても、十分な硬化性を発揮することができず、315ミリモル/100gを超えると、耐衝撃性の改善が不十分となる。スルホニウム基、炭素数8～24の不飽和二重結合を鎖中に含んでいてもよい脂肪族炭化水素基及びプロパルギル基及び炭素数3～7の不飽和二重結合を末端に有する有機基の合計含有量は、カチオン性樹脂組成物の固形分100gあたり500ミリモル以下である。500ミリモルを超えると、樹脂が実際には得られなかったり、目的とする性能が得られないことがある。

【0075】

上記カチオン電着接着剤組成物は、例えば、上記カチオン性樹脂組成物に、必要に応じて、上述の各成分を混合し、水に溶解又は分散すること等により得ることができる。電着工程に用いる際には、不揮発分が下限10質量%、上限30質量%の浴液となるように調製されることが好ましい。また、電着塗料中のプロパルギル基、炭素-炭素二重結合及びスルホニウム基の含有量が、上述のカチオン性樹脂組成物のところで示した範囲を逸脱しないように調製されることが好ましい。

【0076】

本発明の導電性材の接着方法は、導電性材に対して、上述したカチオン電着接着剤組成物を用いて電着工程を行うことにより、接着性を有する樹脂層を上記導電性材上に形成し、形成された樹脂層上に、接着する対象物の被接着面を接着させることによって、導電性材と接着する対象物とを接着させる方法である。上記導電性材の接着方法を用いることにより、上記導電性材上に形成された接着性を有する樹脂層を介して、接着面と被接着面とを強固に接着させることができる。

【0077】

本発明の導電性材の接着方法は、第一の工程が、導電性材に接着剤組成物を用いて電着工程を行うことにより接着性樹脂層を有する接着面を形成する工程(1)であり、上記工程(1)において使用される上記接着剤組成物は、上述したカチオン電着接着剤組成物である。

【0078】

上記工程（１）を行うことによって、上記導電性材の表面上に、接着性を有する接着性樹脂層を形成することができ、接着性樹脂層を有する導電性材を得ることができる。これにより、形成された接着性樹脂層を介して、導電性材の接着面と接着する対象物の被接着面とを強固に接着させることができる。

【0079】

上記導電性材は、電着工程を行うことが可能な導電性を示す基材であれば特に限定されないが、例えば、鉄、銅、アルミニウム、金、銀、ニッケル、スズ、亜鉛、チタン、タングステン等及びこれらの金属を含む合金による板、成形物等の金属成形品を挙げることができる。なかでも、接着強度が高くなる点から、銅、アルミニウム、鉄又はこれらを主体とする合金からなる導電性材の接着に特に適している。

【0080】

上記工程（１）において、形成される接着性樹脂層は、スルホニウム基とプロパルギル基とを有するカチオン性樹脂組成物から形成されるものであることが好ましい。これにより、上記導電性材の接着面に対する高い接着性、接着する対象物の被接着面に対する高い接着性を有する接着性樹脂層を形成することができる。

【0081】

上記工程（１）において、上記電着工程を行う方法としては、例えば、上記カチオン電着接着剤組成物中に上記導電性材を浸漬して陰極とし、陽極との間に、通常、50～450Vの電圧を印加して行う方法を例示することができる。上記印加電圧が50V未満である場合、電着が不十分となり、450Vを超える場合、消費電力が大きくなり、経済的でない。上記カチオン電着接着剤組成物を使用して上述の範囲内で電圧を印加すると、電着過程における急激な膜厚の上昇を生じることなく、素材の表面全体に均一な被膜を形成することができる。上記電圧を印加する場合の上記カチオン電着接着剤組成物の浴液温度は、通常、10～45℃が好ましい。一方、電圧を印加する時間は、電着条件によって異なるが、一般には、2～4分とすることができる。

【0082】

本発明の積層体の製造方法においては、上記電着工程を行った後、乾燥工程を行

ってもよい。上記乾燥は、接着面が形成された導電性材を硬化反応が生じない温度範囲で加熱する工程である。このような乾燥を行うことによって、接着面中に残存する溶媒等の揮発成分が十分に除去され、接着強度の向上及び均一化を図ることができる。上記乾燥は、下限室温、好ましく下限50℃、上限100℃の温度範囲に、5～20分間加熱することによって行うことが好ましい。

【0083】

本発明の導電性材の接着方法は、第二の工程が、上記工程（1）で得られた接着性樹脂層を有する接着面と被接着面とを接着させる工程（2）である。

上記工程（2）を行うことによって、上記工程（1）で形成された接着性樹脂層を有する接着面と接着する対象物である被接着面とを、形成された接着性樹脂層を介して、強固に接着させることができる。

【0084】

上記工程（2）は、例えば、上記工程（1）を行うことによって得られた接着性樹脂層を有する接着面と、接着する対象物の被接着面とを接触させた後、上記接着性樹脂層を加熱硬化させる方法によって行うことができる。これにより、上記導電性材と上記接着性樹脂層との間、及び、上記接着する対象物と上記接着性樹脂層との間を強固に接着させることができ、結果として、上記接着性樹脂層を介して、上記導電性材と上記接着する対象物とを強固に接着させることができる。特に、上記導電性材と上記接着性樹脂層との間は共有結合が形成されるため、より強固に接着させることができる。

【0085】

上記接着する対象物としては、上記接着性樹脂層が接着性を有する材料からなるものであれば特に限定されるものではなく、適宜選択した種々の基材等を使用することができる。例えば、上記工程（1）において使用される導電性材や、プラスチック成形品、発泡体等を挙げることができる。

【0086】

上記プラスチック成形品としては、ポリプロピレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、ABS樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリアミド樹脂等による板、成形物等を挙げることができる。

【0087】

上記工程（２）は、加熱接着工程と加熱硬化工程とからなるものであることが好ましい。上記加熱接着工程は、接着性樹脂層が硬化反応を生じない程度に加熱して、接着性樹脂層を熔融させ、これに被接着物を接着する工程である。これによって、導電性材と被接着物が密着されるものである。また、導電性材と被接着物との両方の接着面に接着性樹脂層が形成されている場合、上記加熱接着工程によって２つの接着性樹脂層が熔融混和され、均一な接着層となる。このような均一な接着層となることによって、更に接着強度が向上する。

【0088】

上記加熱接着工程の加熱条件としては、70～120℃で、5～20分間加熱することが好ましい。上記下限未満であると、導電性材と被接着物との十分な密着を図ることができないおそれがある。上記上限を超えると、接着性樹脂層が十分に被接着物と密着しないうちに硬化してしまうため、接着強度が低下するおそれがある。

【0089】

上記加熱硬化工程は、接着面と被接着面とを密着させ、更に加熱することによって接着性樹脂層を硬化させ、硬化に伴って接着面と被接着面とを強固に接着させる工程である。

【0090】

上記加熱硬化工程の加熱条件としては、120～260℃、好ましくは160～240℃で、10～30分間加熱することによって接着性樹脂層を硬化させ、接着面と被接着面とを接着性樹脂層を介して、強固に接着することができる。上記下限未満であると、硬化が不十分となり、接着強度が低下するおそれがある。上記上限を超えても、接着強度の向上は見られず、経済的でないおそれがある。なお、上記加熱接着工程と加熱硬化工程は連続して行ってもよい。

【0091】

上記工程（２）は、真空プレス装置を使用することが好ましい。真空プレス装置を使用しながら接着面と被接着面とを接着させることより、接着時において、接着性樹脂層中に含まれている気泡を取り除くことができる。このため、得ら

れる積層体の接着強度をより高めることができる。

上記真空プレス装置としては、従来より知られている装置を使用することができる。

【0092】

上記接着する対象物における被接着面は、接着性樹脂層を有する接着面であることが好ましい。接着性樹脂層としては特に限定されず、例えば、一般の接着剤を塗布した層等、当業者によってよく知られている接着性樹脂層でもよいが、上記工程（1）を行うことによって得られる接着性樹脂層を有する導電性材を接着する対象物として用い、形成された接着性樹脂層を被接着面とすることが好ましい。この場合、接着性樹脂層同士を接触させて、硬化させることができ、硬化後において、それぞれの導電性材と接着性樹脂層との間が共有結合によって結合されるため、結果として、接着面と被接着面との接着強度をより向上させることができる。

【0093】

上記導電性材の接着方法により得られる積層体は、導電性材と接着する対象物との接着強度が高いものであることから、高い接着強度が要求される分野において好適に用いることができる。このような積層体も、本発明の1つである。

【0094】

本発明のカチオン電着接着剤組成物は、接着時に金属表面と共有結合を形成する官能基を有するカチオン性樹脂からなり、加熱硬化時に揮発成分が実質的に発生しないものであることにより、接着強度、安定性に優れるものであり、複雑な形状を有する導電性材に対して容易に均一に塗布することができるものであり、更に、上記カチオン性樹脂が不飽和結合を有するものである場合には、このような効果が向上するものである。特に、上記カチオン性樹脂がスルホニウム基とプロパルギル基とを有するカチオン性樹脂組成物である場合には、形成される接着性樹脂層がスルホニウム基を有するものであるため、加熱硬化後において、イオウ原子と導電性材との間が共有結合によって結合し、より強固に接着させることができる。また、電着工程において電圧が印加され、電気化学的な反応を生じることが必須であって、単に加熱することのみによっては、硬化反応の進行がないた

め、安定性にもより優れるものである。従って、上記カチオン電着接着剤組成物は、各種用途に対する接着剤として好適に用いることができるものである。

【0095】

【実施例】

以下に本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。また実施例中、「部」は特に断りのない限り「質量部」を意味する。

【0096】

製造例1 スルホニウム基とプロパルギル基とを有するエポキシ樹脂組成物の製造

エポキシ当量200.4のエポトートYDCN-701（東都化成社製のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂）100.0質量部にプロパルギルアルコール23.6質量部、ジメチルベンジルアミン0.3質量部を攪拌機、温度計、窒素導入管及び還流冷却管を備えたセパラブルフラスコに加え、105℃に昇温し、3時間反応させてエポキシ当量が1580のプロパルギル基を含有する樹脂組成物を得た。このものに銅アセチルアセトナート2.5質量部を加え50℃で1.5時間反応させた。プロトン（ ^1H ）NMRで付加プロパルギル基末端水素の一部が消失していることを確認した（14ミリモル/100g樹脂固形分相当量のアセチリド化されたプロパルギル基を含有）。このものに、1-（2-ヒドロキシエチルチオ）-2,3-プロパンジオール10.6質量部、氷酢酸4.7質量部、脱イオン水7.0質量部を入れ75℃で保温しつつ6時間反応させ、残存酸価が5以下であることを確認した後、脱イオン水43.8質量部を加え、目的の樹脂組成物溶液を得た。このものの固形分濃度は70.0質量%、スルホニウム価は28.0ミリモル/100gワニスであった。数平均分子量（ポリスチレン換算GPC）は2443であった。

【0097】

実施例1 カチオン電着接着剤組成物の製造

製造例1で得られたエポキシ樹脂組成物142.9質量部、脱イオン水157.1質量部を加え、高速回転ミキサーで1時間攪拌後、更に脱イオン水373.3

質量部を加え、固形分濃度が15質量%となるように水溶液を調製し、カチオン電着接着剤組成物を得た。

【0098】

〔積層体1の作成〕

厚さ5mm、250mm角のアルミ板の片面を、電着塗膜が付着しないように剥離が容易な樹脂製マスキングテープでマスキングした後、反対面に、得られたカチオン電着接着剤組成物を電着塗装して接着性樹脂層を形成し、接着性樹脂層を有するアルミ板を得た。

得られた接着性樹脂層を有するアルミ板を、熱風循環式乾燥炉にて90℃で10分間乾燥を行い、半硬化膜を形成した。この半硬化した接着性樹脂層は、常温でタック性がなく、タック性が出始める温度は60℃以上であった。このときの電着塗膜の厚みは、15～20μmであった。

乾燥後のアルミ板のマスキングテープを剥離した後、アルミ板の半硬化膜を有する面と、厚さ0.7mm、80×10mmの銅板の片面とを対向させる形で重ね合わせ、真空プレス装置にて両金属板を積層し、アルミ板と銅板とを接着させた。引き続き190℃で25分間加熱して半硬化膜の硬化を行い、積層体1を得た。なお、真空プレス条件は、190℃、0.5MPaで3秒間とした。

【0099】

実施例2

実施例1で使用した銅板の代わりにポリプロピレン板（厚さ2mm、80×10mm）を使用した以外は、実施例1と同様にして、積層体2を得た。

【0100】

実施例3

工程（1）

厚さ1.5mm、49×12mmの銅板2枚の各片面を、電着塗膜が付着しないように剥離が容易な樹脂製マスキングテープでマスキングした後、反対面に、得られたカチオン電着接着剤組成物を電着塗装して接着性樹脂層を形成し、接着性樹脂層を有する銅板2枚を得た。

工程（2）

得られた接着性樹脂層を有する銅板を、熱風循環式乾燥炉にて90℃で10分間乾燥を行い、半硬化膜を形成した。この半硬化膜はタック性がなく、タック性が出始める温度は60℃以上であった。このときの電着塗膜の厚みは15～20 μ mであった。

乾燥後の銅板のマスキングテープを剥離した後、銅板の半硬化膜同士を、接着面積が12mm角となるように対向させる形で重ね合わせ、真空プレス装置にて2枚の銅板を積層して接着と、半硬化膜の硬化を同時に行い、積層体3を得た。なお、真空プレス条件は190℃、0.5MPaで25分間とした。

【0101】

実施例 4

厚さ0.8mm、70×150mm角の鉄板の片面を、電着塗膜が付着しないように剥離が容易な樹脂製マスキングテープでマスキングした後、反対面に、得られたカチオン電着接着剤組成物を電着塗装して接着性樹脂層を形成し、接着性樹脂層を有する鉄板を得た。

得られた接着性樹脂層を有する鉄板を、テトラヒドロフラン（THF）を用いて、接着性樹脂層を溶解した後、10mm角の大きさに切り出し、サンプルを作製した。

このサンプルを「AXIS-HS」（島津製作所社製XPS）を使用してサンプルの表面状態（鉄と接着性樹脂層との結合状態）を測定し、測定結果を図1に示した。サンプルをそのまま測定すると、残留している塗膜の膜厚が分析深さより厚いため、鉄との界面を観測することができず、塗膜中に存在するスルフィドに帰属されるピーク（163.7 eV）が見られ、スパッタリングすることにより塗膜をある程度除去し、鉄との界面が分析可能になるとS-Feに帰属されるピーク（161.9 eV）が見られた。これにより、電着塗装において、形成された接着性樹脂層と鉄板との間で、共有結合（S-Fe間）が形成されていることがわかった。

【0102】

比較例 1 及び 2

カチオン電着接着剤組成物の製造で得られたカチオン電着接着剤組成物の代わり

に、パワートップU-30（日本ペイント社製ブロックイソシアネート硬化型エポキシ樹脂系カチオン電着接着剤）を使用した以外は、各々実施例1及び2と同様に、積層体4及び5を得た。

【0103】

比較例3

実施例3と同様の銅板の各片面に、アルテコ3500（アルファ技研社製常温硬化型エポキシ樹脂接着剤）をバーコータを用いて、膜厚が15～20 μ mとなるように塗布した。その後、接着面積が12mm角となるように対向させる形で重ね合わせ、真空プレス装置にて2枚の銅板を積層して接着と硬化とを同時に行い、積層体6を得た。なお、真空プレス条件は190℃、0.5MPaで25分間とした。

【0104】

〔評価〕

実施例1～2及び比較例1～2で得られた積層体1、2、4、5の90度剥離引き剥がし接着力を、実施例3及び比較例3で得られた積層体3、6の引っ張り剪断接着力を、島津製作所社製オートグラフAGS-100を用いて測定し、90度剥離引き剥がし接着力は1MPa以上を、引っ張り剪断接着力は20MPa以上を合格とした。なお、測定条件は、引っ張りスピード5mm/分、20℃とした。

また、実施例1、3及び比較例1、3について絶縁破壊抵抗を測定した。1.0kV以上を合格とした。なお、絶縁破壊抵抗の測定方法は、以下に示した。

（絶縁破壊電圧測定方法）

測定機器；耐電圧絶縁試験器MODEL8525（鶴賀電機社製）

測定条件；500V/秒

導電材及び機能材の一部に上記機器の測定端子を接続して上記条件にて印加して測定した。

【0105】

【表 1】

	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
90度剥離引き剥がし接着力 (kN/m)	12	1.5	—	0.7	0.4	—
引っ張り剪断接着力 (MPa)	—	—	33	—	—	13
絶縁破壊電圧(kV)	4.7	—	4.7	0.7	—	1.1

【0106】

表 1 から、実施例 1 ～ 3 で得られた積層体は、比較例 1 ～ 3 で得られたものに比べて、接着強度が高いものであり、また、絶縁破壊電圧にも優れたものであった。

【0107】

【発明の効果】

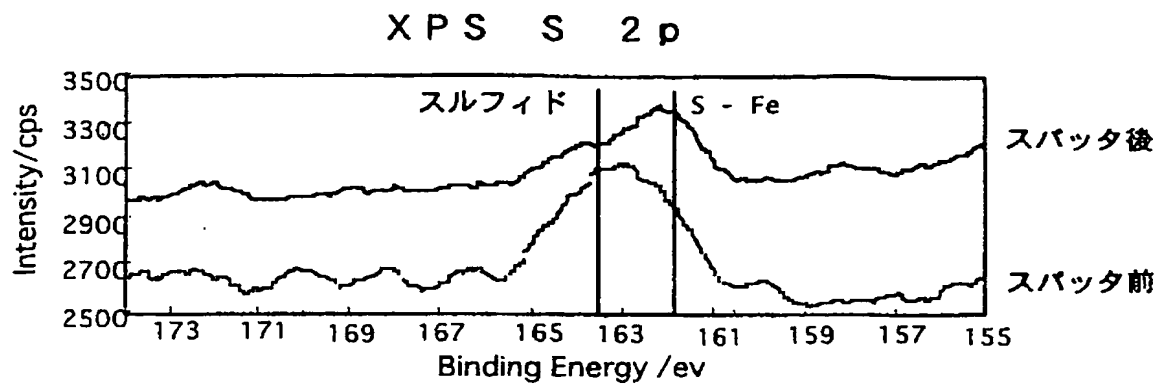
本発明のカチオン電着接着剤組成物は、上述した構成よりなるので、接着強度、安定性に優れるものであり、また、容易に均一に塗布することができるものである。また、上記カチオン電着接着剤組成物を上記導電性材の接着方法に適用することにより、接着強度が高い積層体を得ることができる。従って、本発明のカチオン電着接着剤組成物は、金属製基材等の各種導電性材に対する接着剤として好適に使用することができるものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 XPS の測定結果を示す図である。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 接着強度、安定性に優れ、また、容易に均一に塗布することができるカチオン電着接着剤組成物、それを用いる導電性材の接着方法及び積層体を提供する。

【解決手段】 接着時に金属表面と共有結合を形成する官能基を有するカチオン性樹脂からなり、加熱硬化時に揮発成分が実質的に発生しないことを特徴とするカチオン電着接着剤組成物。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-272100
受付番号	50201398174
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0093
作成日	平成14年 9月19日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 9月18日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 2 7 2 1 0 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 3 0 0 5 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区大淀北 2 丁目 1 番 2 号

氏 名

日本ペイント株式会社